

天然棕色棉纤维在[BMIM]Cl 离子液体中的溶解和再生性能研究

鲁 庚,马明波,胡志华,何 肖,周文龙

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要:利用 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([BMIM]Cl)离子液体溶解天然棕色棉纤维,制备棕棉再生纤维素;利用偏光显微镜观察溶解过程,采用黏度法、红外光谱、X 射线衍射、热重、扫描电镜等对棕棉再生前后纤维素的结构进行表征。结果表明:离子液体可以溶解棕棉纤维素,先产生球形膨胀,然后溶解;溶解过程中,可以明显看到纤维中腔的色素沉积物;溶解后的再生纤维素聚合度下降,纤维的结晶结构被破坏,同时再生纤维素的热稳定性下降;再生纤维素截面结构均匀致密,内部不存在空隙结构,说明色素物质能够与纤维素很好地混合。

关键词:离子液体;天然棕色棉;溶解;再生纤维素;[BMIM]Cl

中图分类号:TQ341.9

文献标志码:A

0 引 言

自然界中天然纤维素蕴藏量远远大于石油和天然气资源,纤维素物质材料的应用开发符合现代环保和社会的可持续发展要求。天然彩色棉纤维具有自然色泽,被誉为绿色生态纺织材料^[1]。彩色棉纤维为天然纤维素纤维,是一种潜在的可再生生物质纤维素材料,同样可以用于纺丝、制膜、制备纤维素衍生物,从而拓展彩色棉纤维素的应用价值。Teixeira 等^[2]将天然彩色棉水解制备纳米纤维,但强酸会造成纤维素降解,对彩色棉纤维和色素均损伤较大;万和军等^[3]对彩色棉纤维溶解并制得静电纺纤维,彩色棉纤维在 LiCl/DMAc 体系中溶解需要经过繁琐的活化处理,且 LiCl 成本高、难以回收^[4]。Turner 等^[5]于 2005 年合成离子液体并用于溶解纤维素,制备出纤维素丝、薄膜和填料珠等,推动了纤维素科学与技术的发展。离子液体被誉为绿色纤维素溶剂,性质稳定、易于回收利用,同时离子液体是纤维素的直接溶剂,无需活化,为天然纤维素材料的开发开辟了道路^[6]。低聚合度的棉浆粕纤维

素在离子液体中具有良好的溶解和再生性能^[7]。很多学者利用离子液体对纤维素进行改性,拓宽了纤维素复合材料的制备与应用^[8]。

目前对于天然彩色棉纤维的再生纤维素的制备及结构性能尚未见报道,本文利用[BMIM]Cl 离子液体对天然棕色棉纤维溶解,并对棕棉再生前后纤维素的聚合度变化、结晶结构、热稳定性、表面形貌结构进行表征,为今后棕棉再生纤维产品的开发和利用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料

不同颜色深度的天然棕色棉纤维(浙江省农业科学院培育);[BMIB]Cl(纯度 97%,阿拉丁试剂有限公司)。

1.2 样品预处理

棕棉纤维在 50℃ 烘箱中干燥 12 h 备用,[BMIM]Cl 离子液体放置在 70℃ BPZ-6930LC 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)中干燥 24 h 备用。

收稿日期:2015-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51373156)

作者简介:鲁 庚(1989-),男,河南邓州人,硕士研究生,主要从事新型纺织材料与绿色纺织品方面的研究。

通信作者:周文龙,E-mail:wzhou@zstu.edu.cn

1.3 棕棉纤维在离子液体中的溶解

准确称量 1 g 天然棕色棉纤维和 20 g 干燥的 [BMIM]Cl 离子液体,均匀混合置于 250 mL 球形瓶内,将电热恒温油浴锅的油浴温度设置为 100℃,并在加热过程中施以机械搅拌,使 [BMIM]Cl 与棉纤维充分接触。溶解过程中定时取样在偏光显微镜下观察纤维的溶解状态,直至偏光显微镜下纤维素溶液呈黑场,表示纤维完全溶解。充分溶解棕棉纤维的离子液体呈琥珀色的半透明黏稠液体。

1.4 棕棉再生纤维素的制备

溶解停止后,往球形瓶中加入过量的去离子水,并继续机械搅拌使其混合均匀。然后通过真空泵抽滤,并用去离子水反复冲洗滤饼多次,确保充分洗去再生纤维素表面的离子液体。最后将洗净的再生纤维素在 50℃ 真空干燥 24 h。

1.5 扫描电镜分析

利用 Ultra55 热场发射扫描电镜(德国 Zeiss 公司)对原棉纤维、溶解过程中的棕棉纤维以及棕棉再生纤维素进行形貌观察。样品表面真空镀金,电镜加速电压为 3 kV。

1.6 傅里叶红外光谱测试

使用 FT-IR Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)对再生纤维素进行测试,测试波数范围为 4000~675 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描信号 16 次累加,扫描数据扣除水和 CO_2 干扰。

1.7 XRD 测试

将天然棕色棉纤维和其再生纤维素粉碎后,采用 X 射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL 公司)进行结晶性能分析。测试条件:仪器管电压 40 kV,管电流 70 mA,扫描速度 4°/min。在 2θ 为 5°~50° 范围内读取数据,步宽为 0.1°,并利用仪器所配的软件对测试数据进行曲线拟合。

1.8 TG 测试

用 Pyris 1 热重分析仪(PE 公司)测试样品热失重。样品升温区间为 50~500℃,升温速度为 10℃/min。对所得的实验数据进行处理,获得样品的 TGA 和 DTG 曲线。

1.9 聚合度测试

依照国家标准 GB 5888—1986 中纤维素聚合度测定方法测定天然棕色棉纤维与再生纤维素聚合度。

2 结果与讨论

2.1 天然棕色棉纤维在[BMIM]Cl 离子液体中的溶解

图 1 为天然棕色棉纤维在离子液体溶解过程中

的光学显微镜照片。图 1 可见,棕棉纤维在离子液体中首先浸润,纤维部分会产生不均匀的球形溶胀;图 1(b)中浅棕纤维溶胀后中腔基本看不到明显的色素物质;图 1(c)显示溶胀的胞体中腔内色素呈螺旋状分布;图 1(d)可见深棕色棉纤维溶胀后色素物质絮状簇集中腔,并且溶胀过程起胞现象不明显。从显微观察的情况看,色泽较深的棕棉中腔的颜色变深也比较明显,符合棕棉色素存在于中腔内的研究结果^[9]。但棕棉的色素不仅仅存在于棕棉的中腔内,因为从溶胀后的显微观察看,颜色较深的棕棉,其以纤维次生层为主溶胀形成的球形膨胀体也具有较深的颜色。

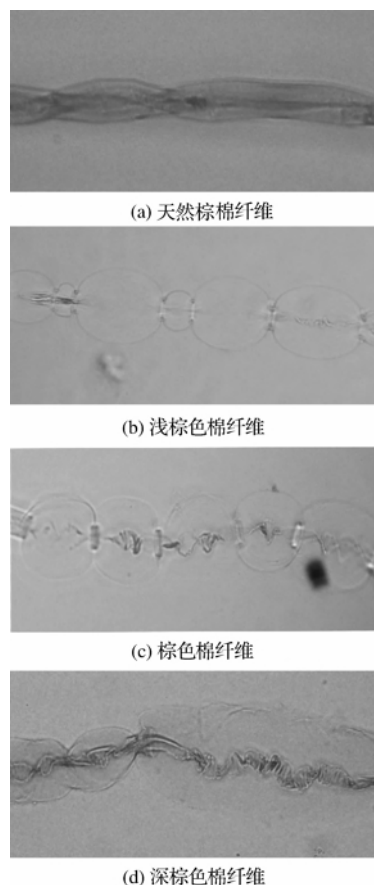


图 1 显微镜透射光下天然棕色棉纤维的溶解图

图 2 为偏光显微镜下棕棉纤维在离子液体中随时间变化的溶胀与溶解情况。图 2(b)可见,浸润 5 min 后纤维部分结构消失在视野中,图 2(c)显示 15 min 时整根纤维剩余一些零星亮点在视野中,图 2(d)中 60 min 后纤维仅剩余少量亮点,在偏光下几乎呈黑场,看不到纤维形态。天然纤维素具有较高的结晶度,并且具有很强的分子内和分子间氢键,偏光显微镜正是利用天然纤维素的这一特性进行成像。当纤维被浸润后会产生局部膨胀继而完全溶解,纤维素的结晶结构消失,偏光显微镜不能成像。

从图2不难看出,离子液体尽管能够很好地溶解棕棉纤维,但在溶解60min后,仍然有少部分纤维素的规整结构没有被溶解。

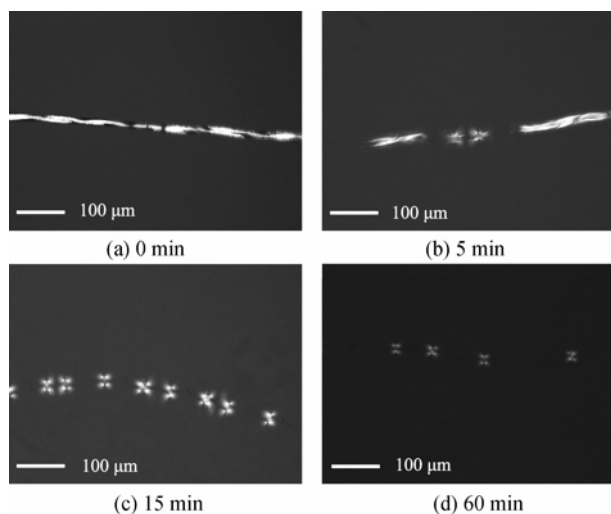


图2 偏光显微镜下天然棕棉纤维在离子液体中随时间变化的溶胀与溶解

2.2 天然棕色棉纤维再生前后结构分析

2.2.1 天然棕色棉纤维再生前后的扫描电镜观察

图3为天然棕色棉纤维及其再生纤维素的扫描电镜图。图3(a)显示,棕棉原棉纤维表面有微纤结构,与纤维轴向呈一定的角度。溶解过程中纤维产生膨胀(图3b),同时表面微纤结构消失,出现刻蚀和褶皱。图3(c)显示,棕棉再生纤维素的截面致密结合,内部不存在明显的大空隙结构。表明棕棉纤维在离子液体中溶解成均一的纤维素溶液,在凝固浴中再生后,再生纤维素内部结构均匀紧密,再生纤维素中没有明显不溶性的色素颗粒残留,表明色素物质能够与纤维素很好地混合。

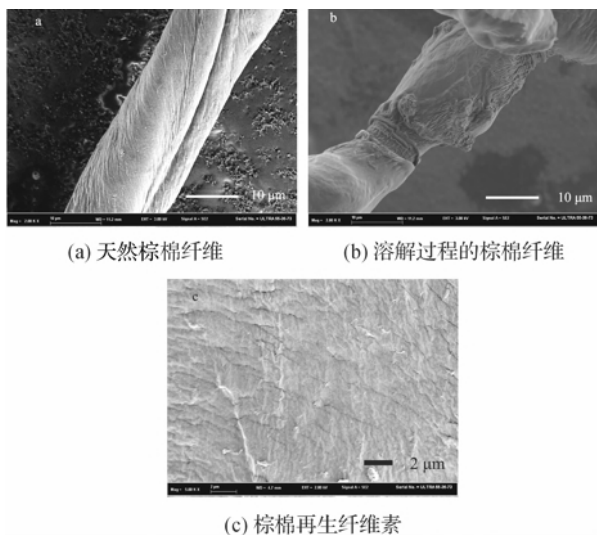


图3 天然棕色棉纤维及其再生纤维素的 SEM 图

2.2.2 天然棕色棉纤维再生前后的聚合度分析

表1显示,棕棉纤维素聚合度由原来的1444下降至539,降解度为62.69%。表明棕棉纤维素在离子液体中的溶解过程中发生降解。由于棉纤维是具有大分子链段的高聚物,在[BMIM]Cl离子液体中完全溶解需要较长的时间,在溶胀与溶解过程中伴随着机械作用必然存在着纤维大分子链段的断裂,即纤维素的降解。纤维素的降解机理可能与溶解过程中产生的具有氧化性自由基与纤维素链的反应有关,纤维素 β -糖苷键与离子液体的相互作用可能产生降解作用^[10]。

表1 天然棕色棉纤维在离子液体中溶解前后的聚合度

纤维素类别	聚合度	相对分子量
棕棉纤维	1444	225264
再生纤维素	539	84084

2.2.3 天然棕色棉纤维再生前后的红外光谱分析

图4为棕棉纤维及再生纤维素 FT-IR 光谱图。由图4可知,原棉纤维与再生纤维素的纤维素吸收峰位置基本不变,原棉纤维 FT-IR 谱图在3410、2902、1637、1164、1062 cm^{-1} 分别对应的是纤维素的O—H键伸缩振动峰、C—H键伸缩振动峰、纤维素分子吸附水分子吸收峰、C—O—C键不对称伸缩振动峰、C—O键变形振动峰^[10]。对比棉纤维再生纤维素 FT-IR 谱图,这些吸收峰均存在,各峰出现的波数十分接近,表明离子液体溶解过程中没有新的官能团产生,棉纤维素未发生明显的衍生化反应。

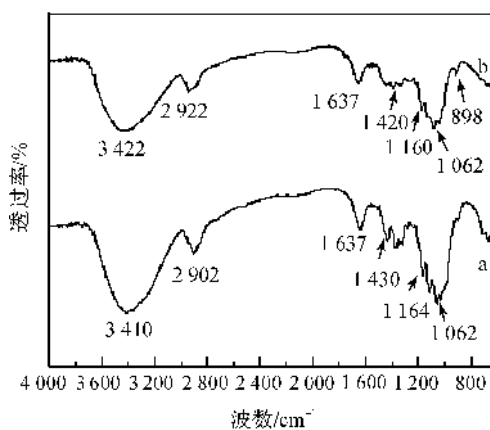


图4 天然棕色棉纤维及再生纤维素 FT-IR 光谱图

a. 天然棕棉纤维, b. 再生纤维素

天然棕色棉纤维与再生纤维素某些吸收峰的峰强有所差异:纤维素3410 cm^{-1} 向高波数移动至3422 cm^{-1} ,溶解前此羟基峰的峰形宽而强,溶解后强度减弱,表明溶解后纤维素的氢键被削弱。1430 cm^{-1} 为

C—O—H 键伸缩振动峰^[11],再生纤维素 1430 cm^{-1} 吸收峰消失,同样表明纤维素的氢键被破坏,这与文献中纤维素经过 NaOH/Urea 溶解后的再生纤维素峰形变化相同^[12];再生纤维素在 898 cm^{-1} 出现较强的吸收峰,此处为葡萄糖 C—O—H 和 CH_2 变形振动^[11],预示着纤维素的晶型可能发生转变。

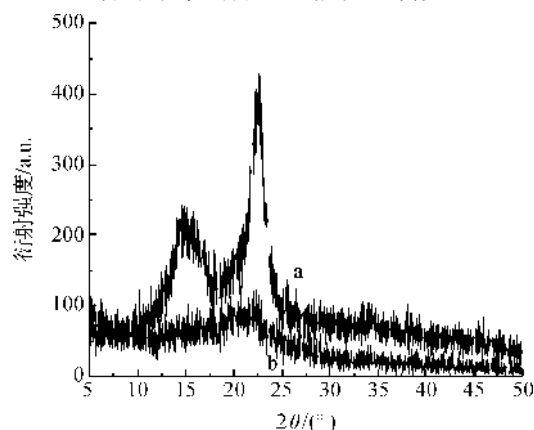


图5 天然棕色棉纤维及再生纤维素的 XRD 图

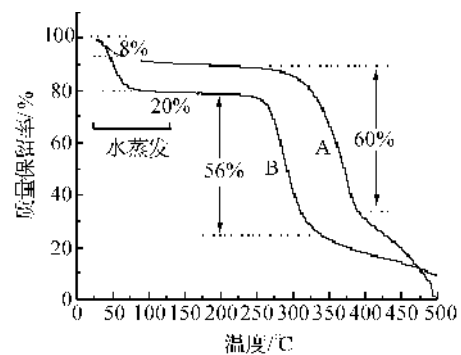
a. 棕棉纤维, b. 再生纤维素

2.2.4 天然棕色棉纤维再生前后的 X 射线衍射分析

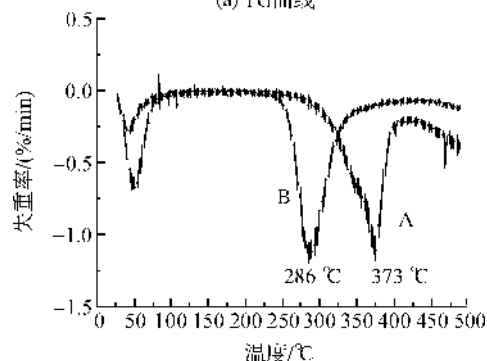
根据相关文献,纤维素 I 型在 $2\theta = 14.8^\circ$ 、 16.3° 、 22.6° 出现衍射峰^[13]。从图 5 可以看出,天然棕色棉纤维素属于典型的纤维素 I 型晶型结构。纤维溶解再生后, 14.8° 与 22.6° 处衍射强度几乎消失,仅在 2θ 为 22.04° 位置具有相对较弱的衍射强度,棕棉再生纤维素相对于天然棕棉纤维 X 射线衍射峰形变宽且衍射峰的强度明显变低,表明纤维溶解过程中结晶结构被破坏,再生纤维素的无定型区增大,结晶度降低。

2.2.5 天然棕色棉纤维再生前后的热重分析

图 6 是天然棕色棉纤维及其再生纤维素的热重谱图。由图 6TG 曲线 A 可见,棕棉纤维的分解可分为三个阶段:在 48.6°C 到 262.7°C 之间产生约 8% 的失重,该阶段是纤维素中的吸附水的吸热散失,失重率相对较小。在 287.5°C 到 399.7°C 区间棕棉纤维表现出明显热分解,该阶段纤维分解速度较快,开始热分解的温度是 287°C ,于 374°C 达到最大失重率,此阶段降解约 60%。在 399.7°C 到 430°C 其热分解速率以及失重率较小,此阶段是纤维素残余焦质分解过程。再生棕棉纤维素第一阶段失重 20% (见图 6TG 曲线 B),表明棕棉再生后纤维素的吸水性增加。再生纤维素的起始热分解温度为 250°C ,低于天然棕棉纤维。图 6DTG 曲线 B 显示,棕棉溶解前后的最大热失重速率分别是 373°C 和 286°C ,表明棕棉纤维溶解后热稳定性降低。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图6 天然棕色棉及再生纤维素的 TG-DTG 曲线

A. 棕棉纤维, B. 再生纤维素

3 结 论

天然棕棉纤维可以直接溶解于 [BMIM]Cl 离子液体中,能够形成结构均匀致密的再生纤维素,不存在明显的空隙,再生纤维素中没有明显不溶性的色素颗粒残留,表明色素物质能够与纤维素很好地混合。溶解前后棕棉纤维素未发生衍生化反应,即没有新的取代或者官能团产生。纤维溶解后衍射峰强度变低,再生纤维素的结晶结构被破坏。棕棉再生纤维素的相对分子质量下降,热稳定性降低。

参考文献:

- [1] 张 镁,胡伯陶,赵向前.天然彩色棉的基础和应用[M].北京:中国纺织出版社,2005:1-4.
- [2] Teixeira E M, Corrêa A C, Manzoli A, et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers[J]. Cellulose, 2010, 17(3):595-606.
- [3] 万和军,李海祥,李 丹,等.棕棉纤维素 LiCl/DMAc 溶液的静电纺丝研究[J].浙江理工大学学报,2010, 27(3):393-396.
- [4] 吕 昂,张俐娜.纤维素溶剂研究进展[J].高分子学报, 2007, 1(10):937-944.
- [5] Turner M B, Spear S K, Rogers R D, et al. Ionic liquid-reconstituted cellulose composites as solid support

- matrices for biocatalyst immobilization [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(5): 2497-2502.
- [6] Gericke M, Fardim P, Heinze T. Ionic liquids-promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose[J]. *Molecules*, 2012, 17(6): 7458-7502.
- [7] Liu Z, Wang H, Li Z, et al. Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 128(1): 220-227.
- [8] 卢芸, 孙庆丰, 于海鹏, 等. 离子液体中的纤维素溶解, 再生及材料制备研究进展[J]. *有机化学*, 2010, 30(10): 1593-1602.
- [9] 张镁, 胡伯陶. 彩棉纤维的结构特点与加工性能[J]. *纺织学报*, 2004, 25(5): 7-9.
- [10] 李占双, 晏根成. 纤维素稳定性及再生纤维素材料性能研究[J]. *应用科技*, 2007, 34(4): 67-70.
- [11] Carrillo F, Colom X, Sunol J J, et al. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(9): 2229-2234.
- [12] Zhang L, Ruan D, Zhou J. Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(25): 5923-5928.
- [13] Han J, Zhou C, French A D, et al. Characterization of cellulose II nanoparticles regenerated from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(2): 773-781.

Study on Dissolution and Regeneration Properties of Natural Brown Cotton Fiber in [BMIM]Cl Ionic Liquid

LU Geng, MA Ming-bo, HU Zhi-hua, HE Xiao, ZHOU Wen-long

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: brown cotton regenerated cellulose was prepared by dissolution of natural brown cotton fibers in 1-butyl-3-methylimidazole chloride [BMIM]Cl ionic liquid. Dissolution process was observed with the polarizing microscope. The structure of regenerated brown cotton cellulose was characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy. The results show that natural brown cotton fibers can be dissolved in [BMIM]Cl ionic liquid; spherical expansion first appeared and then the cellulose was dissolved. In the dissolution process, the pigment sediment could be observed obviously inside the lumen of the fiber. Polymerization degree of dissolved regenerated cellulose declines; crystalline structure of fiber is destroyed; meanwhile, heat stability of regenerated cellulose drops; cross-sectional structure of regenerated cellulose is even and compact; there is no gap structure in the regenerated cellulose; this indicates pigment substance can well mix with cellulose.

Key words: ionic liquid; natural brown cotton; dissolution; regenerated cellulose; [BMIM]Cl

(责任编辑: 张祖尧)